

Combination electrode with a field-effect transistor as ion-sensitive element

Patent number: DE3144459

Publication date: 1982-10-14

Inventor: AOMI TAKASHI (JP); BANDO MASAICHI (JP); SHIMIZU TETSUO (JP);
TOMITA KATSUHIKO (JP)

Applicant: HORIBA LTD (JP)

Classification:

- international: G01N27/46; G01N33/84; A61B5/00

- european: G01N27/414

Application number: DE19813144459 19811109

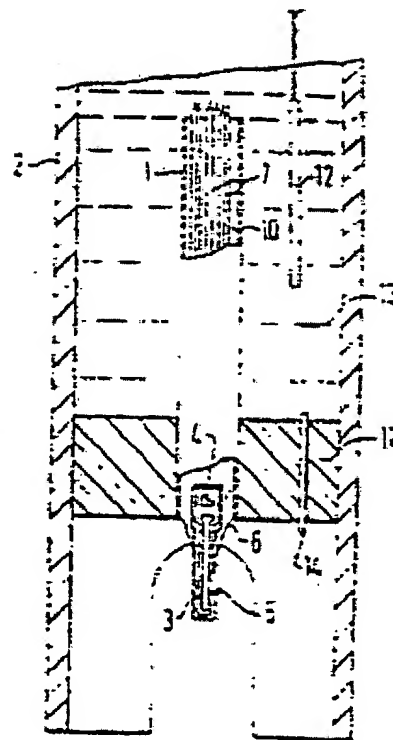
Priority number(s): JP19800187509 19801230

Also published as:

JP571133

Abstract of DE3144459

The combination electrode (Fig. 2) is constructed as double-walled cylinder. In the gap between an inner cylinder (1) provided with a substrate (5) containing an ion-sensitive field-effect transistor (3) having an insulated gate and a temperature-compensating temperature-sensitive element (4) on top thereof, and an outer cylinder (2), there is a reference electrode formed from an inner electrode (12) and an inner solution (13). This enables easy handling and instantaneous temperature compensation, accompanied by simple construction.





DEUTSCHES
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen:

②2 Anmeldetag:

④3 Offenlegungstag:

P 31 44 459.8-52

9. 11. 81

14. 10. 82

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

30.12.80 JP P55-187509

⑦1 Anmelder:

Horiba Ltd., Kyoto, JP

⑦4 Vertreter:

Ter Meer, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Müller, F., Dipl.-Ing.,
8000 München; Steinmeister, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4800
Bielefeld

⑦2 Erfinder:

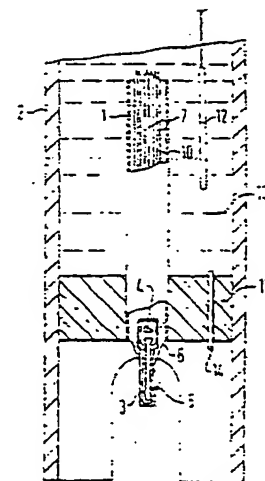
Aomi, Takashi, Shiga, JP; Tomita, Katsuhiko, Hirakata,
Osaka, JP; Shimizu, Tetsuo, Moriyama, Shiga, JP; Bandoh,
Masaichi, Osaka, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 »Kombinationselektrode mit einem Feldeffekttransistor als ionenempfindlichem Element«

Die Kombinationselektrode (Fig. 2) ist als doppelwandiger Zylinder ausgebildet. In dem Spalt zwischen einem Innenzylinder (1), der mit einem ionenempfindlichen Feldeffekttransistor (3) mit isoliertem Gate und ein temperaturkompensierendes temperaturempfindliches Element (4) darüber enthaltenden Substrat (5) versehen ist, und einem Außenzylinder (2) ist eine aus einer Innenelektrode (12) sowie einer inneren Lösung (13) gebildete Bezugselektrode angeordnet. Damit ist bei einfachem Aufbau eine leichte Handhabung und eine augenblickliche Temperaturkompensation möglich.

(31 44 459)



PATENTANWÄLTE TER MEER-MÜLLER-STEINMEISTER

Beim Europäischen Patentamt zugelassene Vertreter — Professional Representatives before the European Patent Office
Mandataires agréés près l'Office européen des brevets

Dipl.-Chem. Dr. N. ter Meer
Dipl.-Ing. F. E. Müller
Triftstrasse 4,
D-8000 MUNCHEN 22

Dipl.-Ing. H. Steinmeister
Artur-Ladebeck-Strasse 51
D-4800 BIELEFELD 1
Tel. (0521) 15 00 36 / 15 00 37

HO - 51
Mü/Gdt/b

9. November 1981

HORIBA LTD.

2 Miyano Higashi-machi, Kissyoin,
Minami-ku, Kyoto, Japan

Kombinationselektrode mit einem Feldeffekttransistor
als ionenempfindlichem Element

Priorität: 30. Dezember 1980, Japan, No. 55-187509

PATENTANSPRÜCHE

1. Kombinationselektrode mit einem Feldeffekttransistor als ionenempfindlichem Element und einer Bezugselektrode gekennzeichnet durch
 - eine Doppelzylinder-Anordnung aus einem Außenzylinder (2) und einem Innenzylinder (1), der ein Substrat (5) mit einem Feldeffekttransistor (3) mit isoliertem Gate als ionenempfindlichem Element und ein darüber angeordnetes temperaturempfindliches Element (4) enthält und durch
 - eine in dem zwischen dem Innen- und Außenzylinder (1, 2) gebildeten Spalt angeordnete Innenelektrode (12) und eine in den Spalt eingebrachte

- 2 -

innere Lösung (13), welche die Bezugselektrode bilden.

2. Kombinationselektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Spalt zwischen dem Innen- und Außenzylinder (1, 2) unterhalb der Innenelektrode (12) ein mit einer Flüssigkeitsbrücke (14) versehenes Verschlußteil (11) eingesetzt ist.

3. Kombinationselektrode nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen auswechselbaren Elektrodenteil, der durch Einformen eines mit einem Feldeffekttransistor mit isoliertem Gate und mit einem temperaturempfindlichen Element bestückten Substrats (5) in ein Harzmaterial als abnehmbarer Sensorabschnitt (28) gebildet ist.

- 3 -

BESCHREIBUNG

Die Erfindung bezieht sich auf einen elektrochemischen Sensor zur Bestimmung der Konzentration verschiedener Ionen in einer Lösungsprobe und insbesondere auf eine Kombinations-
elektrode mit einem Feldeffekttransistor als ionenempfindliches Element.

Ein typisches und in der Praxis viel benutztes Beispiel eines elektrochemischen Sensors zur Bestimmung der Konzentration diverser Ionen in einer Lösungsprobe bildet eine Glas-Elektrode zur pH-Wertmessung.

Kürzlich wurde z.B. in der JP-OS 54-66194, JP-GM-OS 54-77093 und der JP-OS 53-109690 die Verwendung eines Feldeffekttransistors (im folgenden kurz "FET" genannt) auf diesem Gebiet vorgeschlagen und darauf hingewiesen, daß derartige elektrochemische Sensoren zur Bestimmung der Konzentration von Ionen in einer Lösungsprobe von geringer Menge und in kleinen Hohlräumen von Lebewesen (z.B. in Magen oder Adern bei intravasaler Messung) geeignet sind, weil sie im Vergleich zu der herkömmlichen Glas-Elektrode einen beachtlichen Schritt zur Miniaturisierung solcher Meßelektroden darstellen.

Grundsätzlich muß eine als elektrochemischer Sensor verwendete ionenempfindliche Elektrode zusammen mit einer Bezugs- oder Normalelektrode, welche konstant das vorhandene Potential unabhängig von der Änderung der Ionenkonzentration anzeigt, eingesetzt werden, weil die Herstellung einer elektrochemischen Meßzelle mit Doppelelektrode erst die Ermittlung einer der Ionenkonzentration entsprechenden elektromotorischen Kraft (EMK) ermöglicht. Dieser Grundsatz gilt auch für einen elektrochemischen Sensor mit einem FET; dieser muß zusammen mit einer sog. Normalelektrode eingesetzt werden. Diese Forderung hat sich als bedeutendes Hindernis bei der praktischen Verwendung und Verbreitung von FETen als Sensoren erwiesen.

- 4 -

So enthält
beispielsweise die JP-OS 54-81897 den Vorschlag, zu-
mindest die Oberfläche des Gate-Bereichs eines FETs mit iso-
liertem Gate mit einem hydrophoben hochmolekularen organischen
Film als Bezugs- oder Normalelektrode zu überziehen. Ähnliches
5 wird in der JP-0 54-128791 vorgeschlagen.

In der Fachzeitschrift "Nippon Kagaku Kaishi" (J. Chem. Soc.
Japan) 10, 1499 (1980) wird jedoch berichtet, daß eine derar-
tige FET-Bezugselektrode nicht immer unabhängig von der Ionen-
konzentration in einer Lösungsprobe das konstante Potential
10 anzeigt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine einwandfrei
funktionierende, einfach aufgebaute und leicht zu handhabende
Kombinationselektrode mit einem FET als ionenempfindlichem
Element zu schaffen.

15 Die erfindungsgemäße Lösung der gestellten Aufgabe ist kurz
gefaßt im Patentanspruch 1 angegeben.

Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgedankens sind im
nachfolgenden Beschreibungsteil bzw. in den Unteransprüchen
dargelegt.

20 Der Grundgedanke der Erfindung geht dahin, den FET als ionen-
empfindliches Element und ein temperaturempfindliches Element
in einem inneren Zylinder anzuordnen, den Innenzylinder mit einem
Außenzylinder zu umgeben und in dem Zwischenraum zwischen den
beiden Zylindern die aus einer Innenelektrode und einer inneren
25 Lösung gebildete Bezugselektrode anzuordnen.

Die erfindungsgemäße Kombinationselektrode erfüllt die an sie
gestellten Forderungen und gleicht zusätzlich Temperaturschwan-
kungen sofort aus.

Einige bevorzugte Ausführungsbeispiele sowie vorteilhafte Einzelheiten der Erfindung werden nachstehend unter Bezug auf eine Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine teilweise geschnittene Seitenansicht eines
ersten Ausführungsbeispiels der Erfindung,
Fig. 2 und 3 vergrößerte Teilschnitte durch wesentliche
Einzelheiten der Kombinationselektrode von Fig. 1,
Fig. 4 eine aufgeschnittene Seitenansicht eines zweiten
Ausführungsbeispiels der Erfindung, und
Fig. 5 und 6 vergrößerte Teilschnitte durch wesentliche
Einzelheiten der Kombinationselektrode von Fig. 4

Das in Fig. 1 bis 3 dargestellte erste Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Kombinationselektrode zur Bestimmung des pH-Werts enthält einen Feldeffekttransistor (im folgenden kurz als FET bezeichnet) 3 als ionenempfindliches Element. Der in Fig. 3 gezeigte Schnitt verläuft durch ein Halbleitersubstrat 5, auf dem ein FET mit isoliertem Gate und ein temperaturempfindliches Element 4 ausgebildet ist.

Die als Doppelzylinder ausgebildete Kombinationselektrode umfaßt einen aus einem thermisch schrumpffähigem Kunststoffröhrchen hergestellten Innenzylinder 1 und einen aus hartem Kunststoff gefertigten Außenzylinder 2. Der Innenzylinder 1 enthält das Substrat 5 mit dem ionenempfindlichen FET 3 und dem darüber zur Temperaturkompensation ausgebildeten temperaturempfindlichen Element 4, welches auf Temperaturänderungen anspricht. Das Substrat 5 ist - unter Ausschluß des ionenempfindlichen Elementes oben - mit einer Isolierschicht 6 aus z.B. Siliconharz abgedeckt. Als temperaturempfindliches Element sind Metall-Dünnschicht-, Halbleiter-, Metalloxid-Ausführungen o. dgl. geeignet. Temperaturempfindliche Elemente in Metall-Dünnschichttechnik können durch Spritzen oder Ablagern von Platin o. dgl., und in Halbleiter-

- 6 -

technik durch Temperatur-Sensibilisierung eines Teils des Halbleitersubstrats erzeugt werden. Mehrere von dem Substrat 5 ausgehende Anschlußleitungen 7 sind mit den Einzelkontakten eines an einer Endkappe 8 des Außenzylinders 2 befestigten Kupplungsteils 9 zur externen Schaltung verbunden. Die durch den Innenzylinder 1 führenden Leitungen 7 sind nach dessen Wärmeschrumpfung in dem Innenzylinder 1 mittels eines durch eine Spritze o. dgl. eingefüllten Gießharzes fixiert.

In dem zwischen Innen- und Außenzylinder 1, 2 gebildeten Spalt befinden sich eine Innenelektrode 12 aus Silber-Silberchlorid o. dgl. und eine Kaliumchloridlösung als innere Lösung 13; durch sie ist die Bezugs- oder Normalelektrode gebildet. Der zwischen beiden Zylindern 1 und 2 gebildete Spalt ist endseitig durch ein Verschlußteil 11 aus Gummi, Kunststoff o. dgl., durch das eine Brücke zwischen der inneren Lösung 13 und der Lösungsprobe bildendes und z.B. aus Keramik hergestelltes Kontaktelement 14 hindurchgeführt ist, abgeschlossen.

Im Fall eines als Halbleitertyp ausgebildeten temperaturempfindlichen Elements 4 besteht das Substrat 5 z.B. aus p-leitendem Si (Silizium). Gemäß Fig. 3 dienen n^+ -Schichten 15, 16 als Source, je eine p^+ -Schicht 17 und n^+ -Schicht 18 als temperaturempfindliches Halbleiterelement, eine SiO_2 -Schicht 19 als Isolierschicht. Darüber ist eine Schicht 20 aus Si_3N_4 oder Ta_2O_5 oder Al_2O_3 aufgebracht. Die notwendigen Elektroden sind durch aus Al hergestellte Leiterbahnen 21 verbunden. Der FET 3 mit isoliertem Gate ist mit Ausnahme seines Gate-Abschnitts 22 mit einer Schicht 23 aus CVD SiO_2 oder Si_3N_4 oder Ta_2O_5 oder Al_2O_3 oder dem in USA von der Union Carbide Corporation unter der geschützten Handelsbezeichnung PARYLENE vertriebenen Mittel beschichtet. Mit 24 ist eine Lösungsprobe bezeichnet.

Das in Fig. 4 dargestellte Ausführungsbeispiel entspricht weit-

- 7 -

gehend dem vorstehend beschriebenen, hat jedoch als Besonderheit eine an dem Außenzylinder 2 befestigte längliche zylindrische Endkappe 25, in der sichtbar ein Digital-Anzeigeelement 26 zum Anzeigen der Ionenkonzentration usw., eine für die digitale Anzeige notwendige elektrische Schaltung incl. Batterie und ein oben zugänglicher Schalter 27 zum Bedienen der Anzeige enthalten sind.

Weitere bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in Fig. 5 und 6 dargestellt. Als Besonderheit haben sie einen austauschbaren bzw. lösbar mit dem Rest des elektrochemischen Sensors verbundenen Sensorabschnitt 28, der ein den FET mit isoliertem Gate sowie ein temperaturempfindliches Element tragendes und in ein Harz eingeformtes Substrat 5 umfaßt.

Bei der Ausführung gemäß Fig. 5 ist das Verschlußteil 11 unterseitig mit einer Aussparung 29 versehen, in deren Boden Anschlüsse 30 der Leitungen 7 so angeordnet sind, daß sie mit von dem Substrat 5 ausgehenden Anschlüssen 31 elektrisch verbunden sind, wenn der Sensorabschnitt 28 passend - und zu diesem Zweck durch eine Nase 28a richtig orientiert - in die Aussparung 29 eingeführt ist. Der Abdichtung dient ein O-Ring 32.

Bei der Ausführung in Fig. 6 trägt der aus hartem Kunststoff gefertigte Innenzylinder 1 unten ein mit zu Anschlüssen 33 des austauschbaren Sensorabschnitts 28 passenden Anschlüssen 34 versehenes Anschlußteil 33. Der Sensorabschnitt 28 ist unten am Innenzylinder durch eine auf dessen Umfang aufgeschraubte Kappe 36 fixiert. Als Paß- und Dichtelemente besitzt der Sensorabschnitt 28 eine Dichtung 37 und einen Flansch 38.

Die Erfindung schließt verschiedene Arten von Kombinations-

elektroden ein, mit denen entweder - wie in Verbindung mit den bevorzugten Ausführungsbeispielen erläutert - der pH-Wert gemessen oder die Bestimmung von Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} usw. durchführbar ist.

5 Mit der Erfindung sind u.a. folgende Vorteile verbunden:

- a) Die erfindungsgemäße Kombinationselektrode ist stabil, weil ihre aus einer Innenelektrode und einer inneren Lösung o.dgl. bestehende und mit dem durch einen Feldeffekttransistor mit isoliertem Gate gebildeten elektrochemischen Sensor kombinierte Bezugselektrode unabhängig von der Ionenkonzentration in einer Lösungsprobe konstant die Spannung ermittelt. Dagegen ist eine aus einem Feldeffekttransistor und einer FET-Bezugselektrode gebildete Kombinationselektrode unstabil.
10
- b) Durch die Anordnung des FET mit isoliertem Gate und des temperaturempfindlichen Elements auf einem einzigen Substrat findet eine augenblickliche Temperaturkompensation statt, denn die Temperaturwerte der Lösung nahe dem ionenempfindlichen Bereich, des ionenempfindlichen Bereichs und des temperaturempfindlichen Halbleiterelements werden ausreichend zur Übereinstimmung gebracht.
15
20
- c) Die vorliegende Kombinationselektrode ist wegen ihres schlanken doppelzylindrischen Aufbaus leicht zu handhaben und kann einfach hergestellt werden, weil der Außenzylinder eine Schutzhülle für den FET mit isoliertem Gate und die anderen Elemente bildet.
25

Nummer:

3144459

Int. Cl.³:

G01 N 27/45

Anmeldetag:

9. November 1981

Offenlegungstag:

14. Oktober 1982

-11-

FIG. 1

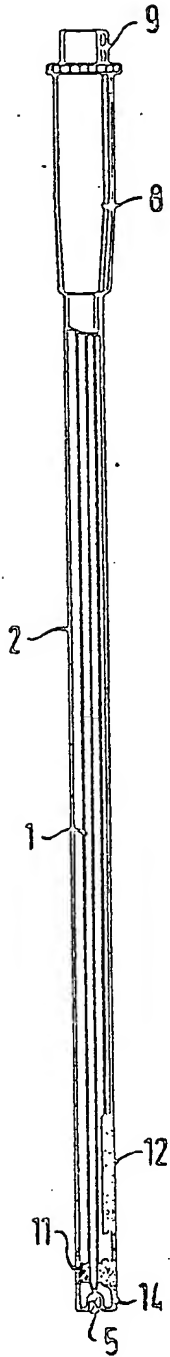
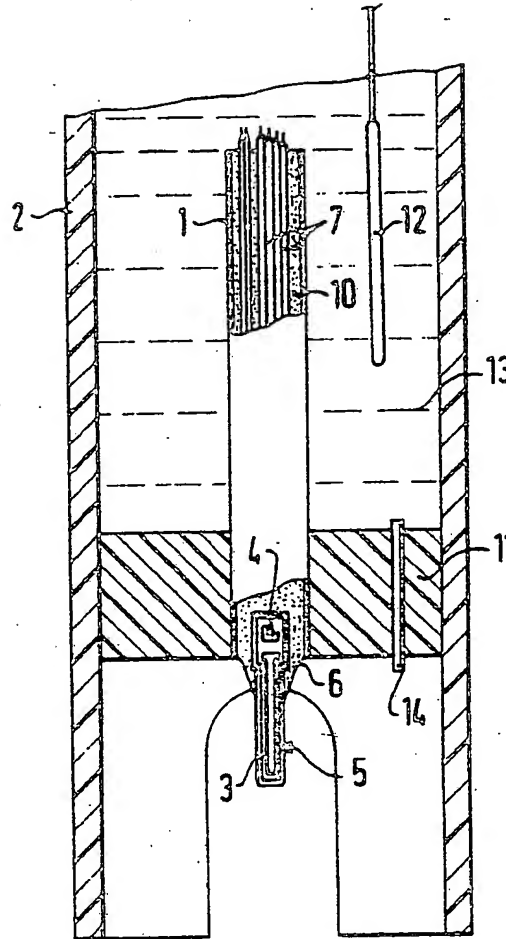


FIG. 2



BEST AVAILABLE COPY

9 - FIG. 3

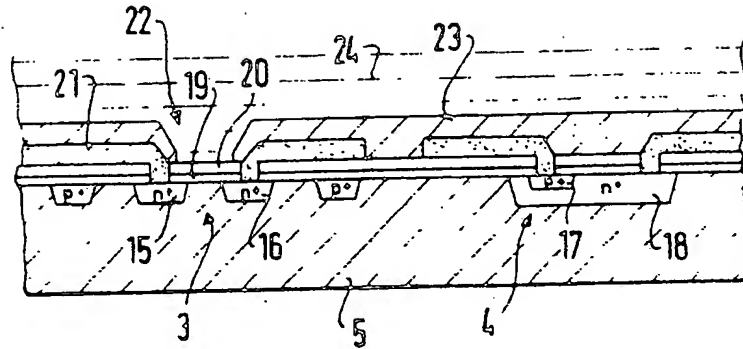


FIG. 4

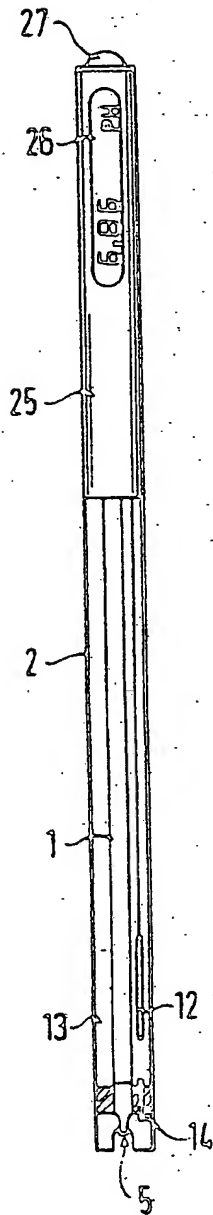
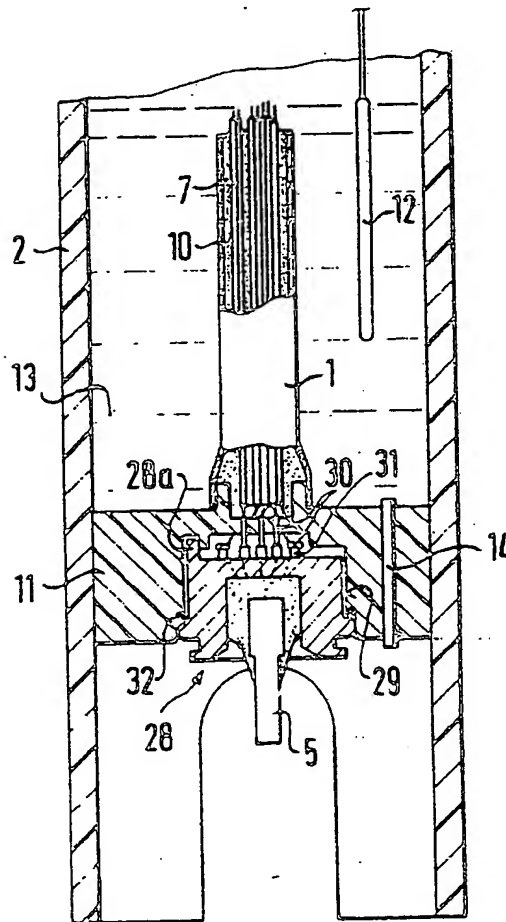
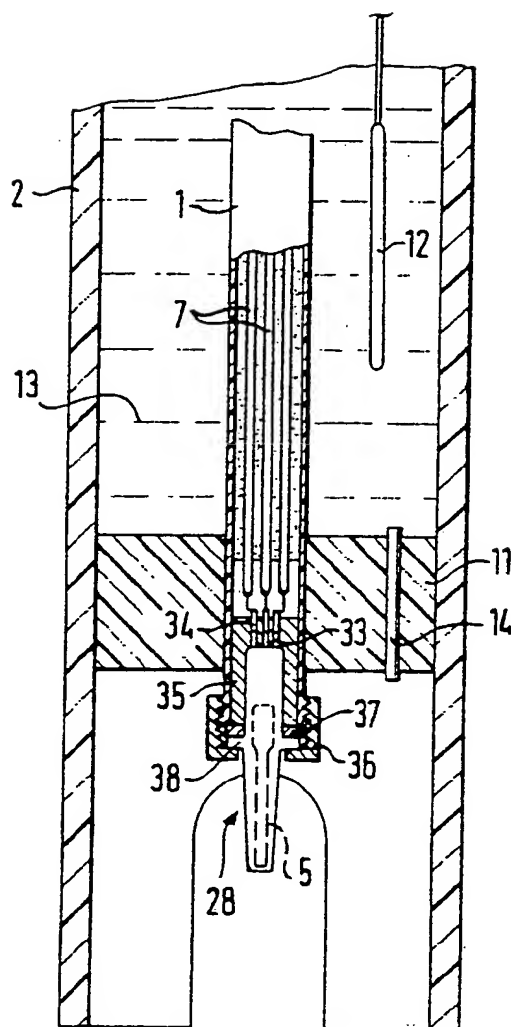


FIG. 5



BEST AVAILABLE COPY

FIG. 6



BEST AVAILABLE COPY